

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-329051
(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.Cl. C08G 61/02
C08G 59/24
C08G 59/62
C08K 3/00
C08L 63/00

(21)Application number : 2000-152869 (71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD
(22)Date of filing : 24.05.2000 (72)Inventor : AKATSUKA YASUMASA
NAKAYAMA KOJI
TOMITA SHIYOUICHI

(54) NOVOLAC PHENOL RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT OF THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novolac phenol resin having a low melt viscosity and giving an epoxy resin composition capable of highly containing fillers, and to provide an epoxy resin composition capable of giving a cured product having excellent water resistance.
SOLUTION: Used is a novolac resin obtained by condensing a compound having biphenyl skeleton with phenol in a specified ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-329051

(P2001-329051A)

(43) 公開日 平成13年11月27日 (2001. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 G	61/02	C 0 8 G	61/02 4 J 0 0 2
	59/24		59/24 4 J 0 3 2
	59/62		59/62 4 J 0 3 6
C 0 8 K	3/00	C 0 8 K	3/00
C 0 8 L	63/00	C 0 8 L	63/00 C
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-152869 (P2000-152869)

(22) 出願日 平成12年5月24日 (2000. 5. 24)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 赤塚 泰昌

埼玉県大宮市北袋町2-336

(72) 発明者 中山 幸治

埼玉県浦和市西堀8-17-8-205

(72) 発明者 富田 匠一

東京都北区志茂4-31-11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ノボラック型樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

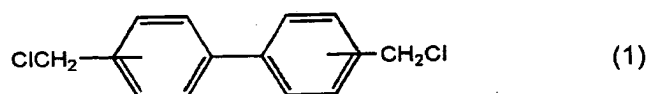
【課題】 溶融粘度が低くそれを配合したエポキシ樹脂組成物において高フィラー充填が可能であるノボラック型樹脂、その硬化物の耐水性が優れたエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ビフェニル骨格を有する化合物にフェノールを特定の割合で縮合反応させることにより得られるノボラック型樹脂を用いる。

【特許請求の範囲】

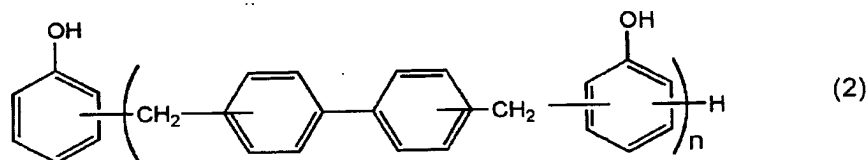
【請求項 1】式 (1)

【化 1】



で表される化合物 1 モルに対しフェノールを 4 モル以上の割合で縮合反応せしめることにより得られる式 (2)

【化 2】



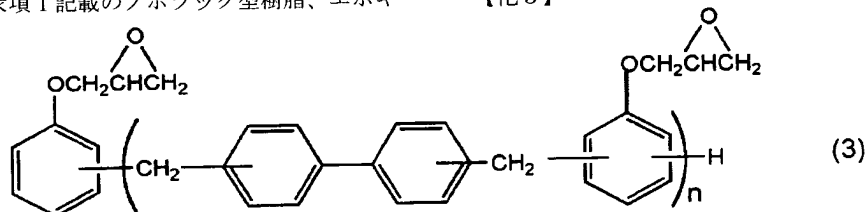
(式中 n は平均値を表し、1.01~5 である。) で表されるノボラック型樹脂。

【請求項 2】請求項 1 記載のノボラック型樹脂、エポキ

シ樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】エポキシ樹脂が式 (3)

【化 3】



(式中 n は平均値を表し、1.01~10 である。) で表されるエポキシ樹脂である請求項 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】硬化促進剤を含有する請求項 2 または 3 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】無機充填剤を含有する請求項 2、3 または 4 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】請求項 2、3、4 または 5 のいずれか 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は溶融粘度が極めて低いノボラック型樹脂及び吸水性が極めて低い硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。従来工業的に最も使用されているエポキシ樹脂としてビスフェノール A にエピクロヒドリンを反応させて得られる液状及び固形のビスフェノール A 型エポキシ樹脂がある。また半導体封止材などの用途においては硬化物により高い信頼性が要求されるた

めクレゾールノボラック型エポキシ樹脂に対し硬化剤としてフェノールノボラックを用いる組み合わせが最も一般的に用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記したようなクレゾールノボラック型エポキシ樹脂とフェノールノボラックの組み合わせでは高耐熱性は得られるものの吸水率は比較的高く、更に粘度が比較的高いため高フィラー充填ができないといった欠点が指摘されている。近年の半導体パッケージの薄型化や半田リフロー温度の上昇などに伴い、半導体封止材にはより低い吸水性や線膨張率を下げるための高フィラー充填が可能な低粘度が要求されるようになっている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこうした実状に鑑み、溶融粘度が低くしかも吸水性の低いエポキシ樹脂硬化剤を求めて鋭意検討した結果、特定の原料から得られた特定の分子構造を有するノボラック型樹脂が極めて低い溶融粘度を有し、その硬化物において優れた耐水性を発現するものであることを見出し、本発明を完成させるに至った。

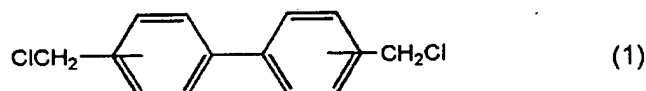
【0005】すなわち本発明は (1) 式 (1)

【0006】

【化 4】

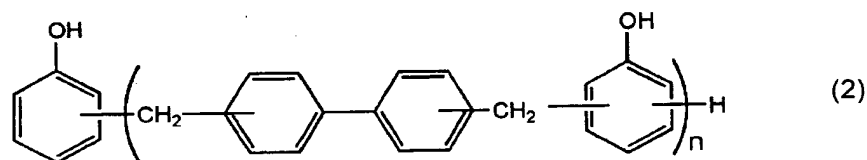
3

4



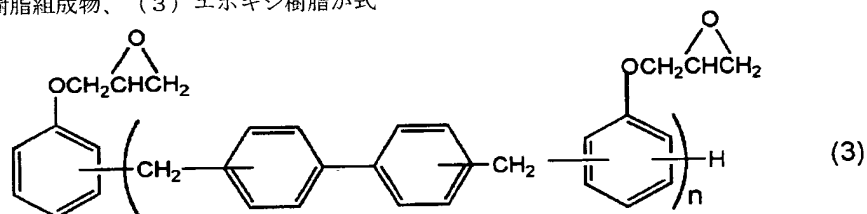
【0007】で表される化合物1モルに対しフェノールを4モル以上の割合で縮合反応せしめることにより得られる式(2)

【0008】
【化5】



【0009】(式中nは平均値を表し、1.01~5である。)で表されるノボラック型樹脂、(2)上記(1)記載のノボラック型樹脂、エポキシ樹脂を含有してなるエポキシ樹脂組成物、(3)エポキシ樹脂が式

(3)
【0010】
【化6】



【0011】(式中nは平均値を表し、1.01~10である。)で表されるエポキシ樹脂である上記(2)記載のエポキシ樹脂組成物、(4)硬化促進剤を含有する上記(2)または(3)記載のエポキシ樹脂組成物、(5)無機充填剤を含有する上記(2)、(3)または(4)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物、(6)上記(2)、(3)、(4)または(5)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】上記(1)記載の式(2)で表されるノボラック型樹脂は式(1)で表される化合物とフェノールとの縮合反応を、特定の原料割合で酸の存在下で行うことにより得ることが出来る。

【0013】フェノールと式(1)で表される化合物との仕込み比率は、式(1)で表される化合物1モルに対してフェノールが通常4モル以上、好ましくは4~30モル、特に好ましくは5~25モルである。反応は無溶媒で行ってもよく、溶媒を使用してもよい。溶媒を使用する場合、その使用量はフェノールと式(1)で表される化合物の合計重量に対して10~300重量%が好ましく、特に20~200重量%が好ましい。使用する溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0014】反応は、反応器にフェノール及び式(1)で表される化合物、必要に応じて溶媒を仕込み攪拌下で行う。用いる触媒として酸の具体例としては塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸等が挙げられる。酸の使用量は通常式(1)で表される化合物1モルに対し通常0.001~0.05重量部、好ましくは0.005~0.04部である。

【0015】反応温度は、通常40~150℃、好ましくは50~130℃である。反応時間は、通常1~15時間であり、好ましくは2~10時間である。

【0016】反応終了後、中和もしくは水洗などを行って酸を失活或いは除去する。必要により用いる中和剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシド等が挙げられる。次いで加熱減圧下で未反応のフェノール、溶媒などを除去することにより本発明のノボラック型樹脂を得ることができる。本発明のノボラック型樹脂の融点は分子量分布等によって左右されるが通常90~160℃であり、特に100~150℃の範囲内にあることが作業性の面から好ましい。

【0017】以下、本発明のエポキシ樹脂組成物について説明する。前記(2)、(3)、(4)、(5)記載のエポキシ樹脂組成物において本発明のノボラック型樹脂は単独または他の硬化剤と併用して使用することが出来る。併用する場合、本発明のノボラック型樹脂の全硬化剤中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特

30

40

50

に40重量%以上が好ましい。

【0018】本発明のエポキシ樹脂組成物において本発明のノボラック型樹脂と併用し得る硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが挙げられる。用い得る硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、及びこれらの変性物、イミダゾール、BF₃・アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物において使用し得るエポキシ樹脂の具体例としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂などが挙げられるがこれらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。また前記式(3)で表されるエポキシ樹脂を使用すると耐水性に優れた硬化物が得られるため好ましい。式(3)で表されるエポキシ樹脂は市販のものを入手かのうであるが、例えば本発明のノボラック型樹脂をアルカリ金属水酸化物の存在下エピクロヒドリンと反応させ得ることもできる。

【0020】本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7~1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

【0021】また本発明のエポキシ樹脂組成物においては硬化促進剤を使用しても差し支えない。用い得る硬化促進剤の具体例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~5.0重量部が必要に応じ用いられる。

【0022】本発明のエポキシ樹脂組成物は必要により無機充填材を含有しうる。用いうる無機充填材の具体例としてはシリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。無

機充填材は本発明のエポキシ樹脂組成物中において0~90重量%を占める量が用いられる。更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤を添加することができる。

【0023】本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えばエポキシ樹脂と本発明の硬化剤並びに必要により硬化促進剤、無機充填材及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合してエポキシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに80~200℃で2~10時間加熱することにより硬化物を得ることができる。

【0024】また本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱半乾燥して得たプリプレグを熱プレス成型して硬化物を得ることもできる。この際の溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10~70重量%、好ましくは15~70重量%を占める量を用いる。

【0025】

【実施例】次に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。

【0026】実施例1

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながら前記式(1)で表される化合物126部、フェノール376部を仕込み攪拌下で60℃まで昇温し、溶解させた。そのまま4時間攪拌した後、80℃まで昇温し更に1時間攪拌を続けた。反応終了後メチルイソブチルケトン500部及び水250部を加え水層が中性を示すまで水洗を行った。次いでロータリーエバポレーターを使用して加熱減圧下、メチルイソブチルケトン及び未反応のフェノールを留去し前記式(2)で表される本発明のノボラック型樹脂(A)166部を得た。得られたノボラック型樹脂(式(2)におけるn=1.44)は紫色の結晶であり、融点は123℃、150℃における溶融粘度0.08Pa・s、水酸基当量は193g/eqであった。

【0027】実施例2、3

実施例1で得られたノボラック型樹脂(A)に対しエポキシ樹脂として前記式(3)で表されるNC-3000P(日本化薬(株)製、エポキシ当量270g/eq、軟化点55℃、150℃における溶融粘度0.08Pa

・s)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)、充填材として球状シリカ(平均粒径30ミクロン)及び破碎シリカ(平均粒径5ミクロン)を用いて表1の配合物の組成の欄に示す重量比で配合し、70℃で15分ロールで混練し、175℃、成型圧力70Kg/cm²の条件でスパイラルフローを測定した(実施例2)。また、表1の配合物の組成の欄の実施例3に記載された組成の組成物を180秒間トランスファー成型し

配合物の組成

NC-3000P

ノボラック型樹脂(A)

TPP

球状シリカ

破碎シリカ

組成物の物性

スパイラルフロー(cm)

硬化物の物性

吸水率(%)

【0030】このように本発明のノボラック型樹脂を用いたエポキシ樹脂組成物は表1に示されるように極めて低い粘度(フィラー含有量が80%と比較的高いにも関わらずスパイラルフローが長いことから判断される)及びその硬化物は優れた耐水性(吸水率が低いことから判断される)を示した。

【0031】

【発明の効果】本発明のノボラック型樹脂を含有するエ

てその後160℃で2時間、更に180℃で8時間硬化せしめて試験片を作成し、下記の条件で吸水率を測定し表1の硬化物の物性の欄に示した(実施例3)。

【0028】吸水率

試験片として直径5cm×厚み3mmの円盤型の硬化物を用いて、100℃の水中で20時間煮沸し、その前後の重量変化より算出した(%)。

【0029】

表1

実施例2 実施例3

11.5 100

8.1 71.5

0.3 1

57.2

22.8

91.2

0.87

ポキシ樹脂組成物は、従来一般的に使用されてきたエポキシ樹脂組成物と比較して低粘度で高フィラー充填が可能でありしかも耐水性に優れた硬化物を与える。従って、本発明のエポキシ樹脂組成物は電気・電子材料、成型材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジスト、光学材料などの広範囲の用途にきわめて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CC042 CD051 CD061 CD071
CE002 CL032 DE148 DJ018
DJ048 EJ007 EL136 EL146
EN046 EN076 EN107 ER026
EU116 EU117 EU137 EW147
EY016 EZ047 FD018 FD142
FD146 FD157 GF00 GH01
GJ01 GQ00
4J032 CA04 CA14 CA53 CC01 CE05
CE22 CG07
4J036 AC02 AD07 AD08 AE05 AF06
DA05 DB20 DB21 DB22 DC03
DC06 DC10 DC13 DC19 DC26
DC31 DC40 DC46 DD07 FA01
FB06 FB08 FB13 GA09 JA01
JA06 JA07 JA08 JA09